



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| <b>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :</b><br><b>C01D 3/14, 3/16, B01D 53/34</b>  | <b>A1</b> | <b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 93/04983</b><br><b>(43) Date de publication internationale:</b> 18 mars 1993 (18.03.93)   |
| <b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/EP92/00944<br><b>(22) Date de dépôt international:</b> 31 août 1992 (31.08.92)<br><b>(30) Données relatives à la priorité:</b><br>9100843 10 septembre 1991 (10.09.91) BE<br><b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> SOLVAY S.A. [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Brussels (BE).<br><b>(72) Inventeurs; et</b><br><b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) :</b> NINANE, Léon [BE/FR]; 1, rue Laennec, F-54110 Dombasle-sur-Meurthe (FR). ADAM, Jean-François [FR/FR]; 3, rue Pierre-Breton, F-54110 Dombasle-sur-Meurthe (FR). HUMBLLOT, Cédric [FR/FR]; 27, rue Solvay, F-54110 Dombasle-sur-Meurthe (FR). |           | <b>(74) Mandataires:</b> ANTHOINE, Paul etc. ; Solvay S.A., Département de la Propriété Industrielle, 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE).<br><b>(81) Etats désignés:</b> AU, BB, BG, BR, CA, CS, FI, HU, JP, KP, KR, LK, MG, MN, MW, NO, PL, RO, RU, SD, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG).<br><br><b>Publiée</b><br><i>Avec rapport de recherche internationale.</i> |

**(54) Title:** METHOD FOR PRODUCING AN AQUEOUS INDUSTRIAL SODIUM CHLORIDE SOLUTION

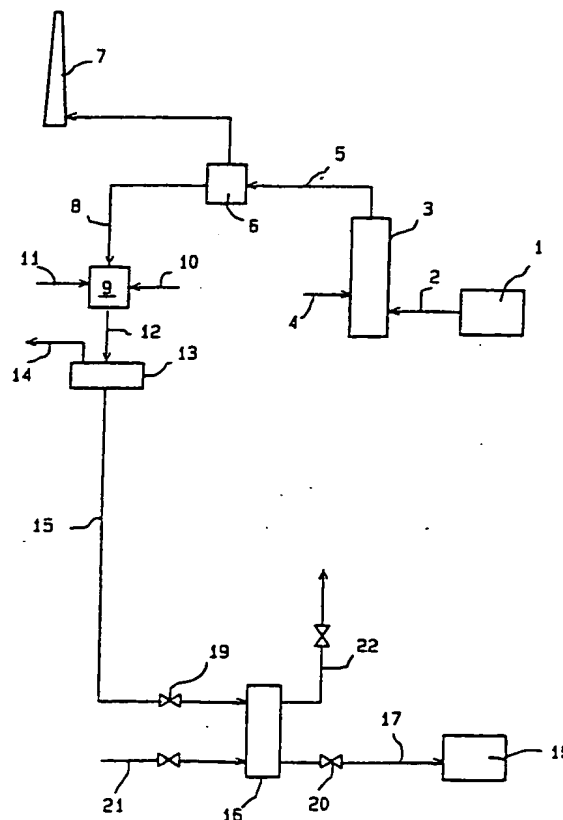
**(54) Titre:** PROCÉDE DE FABRICATION D'UNE SOLUTION AQUEUSE INDUSTRIELLE DE CHLORURE DE SODIUM

**(57) Abstract**

A method for producing an aqueous industrial sodium chloride solution, wherein an aqueous medium (12) containing an aqueous sodium chloride solution and polyvalent metals is prepared by adding to water (10) a solid product (8) recovered after the dry treatment with sodium bicarbonate (4) of hydrogen chloride-containing fumes (2), whereafter said aqueous medium (12) is treated to remove the polyvalent metals.

**(57) Abrégé**

Procédé de fabrication d'une solution aqueuse industrielle de chlorure de sodium, selon lequel on prépare un milieu aqueux (12) comprenant une solution aqueuse de chlorure de sodium et des métaux polyvalents, en introduisant dans de l'eau (10) un produit solide (8) recueilli du traitement par voie sèche, avec du bicarbonate de sodium (4), de fumées (2) contenant du chlorure d'hydrogène, et on traite ledit milieu aqueux (12) pour en éliminer les métaux polyvalents.



# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|--|----|-----------------------|
| AT | Autriche                  | FI | Finlande                                   | MN | Mongolie              |
| AU | Australie                 | FR | France                                     | MR | Mauritanie            |
| BB | Barbaude                  | GA | Gabon                                      | MW | Malawi                |
| BE | Belgique                  | GB | Royaume-Uni                                | NL | Pays-Bas              |
| BF | Burkina Faso              | GN | Guinée                                     | NO | Norvège               |
| BG | Bulgarie                  | GR | Grèce                                      | NZ | Nouvelle-Zélande      |
| BJ | Bénin                     | HU | Hongrie                                    | PL | Pologne               |
| BR | Brésil                    | IE | Irlande                                    | PT | Portugal              |
| CA | Canada                    | IT | Italie                                     | RO | Roumanie              |
| CF | République Centrafricaine | JP | Japon                                      | RU | Fédération de Russie  |
| CG | Congo                     | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan                |
| CH | Suisse                    | KR | République de Corée                        | SE | Suède                 |
| CI | Côte d'Ivoire             | LI | Liechtenstein                              | SK | République slovaque   |
| CM | Cameroon                  | LK | Sri Lanka                                  | SN | Sénégal               |
| CS | Tchécoslovaquie           | LU | Luxembourg                                 | SU | Union soviétique      |
| CZ | République tchèque        | MC | Monaco                                     | TD | Tchad                 |
| DE | Allemagne                 | MG | Madagascar                                 | TG | Togo                  |
| DK | Danemark                  | ML | Mali                                       | UA | Ukraine               |
| ES | Espagne                   |    |  | US | Etats-Unis d'Amérique |

Procédé de fabrication d'une solution aqueuse industrielle de chlorure de sodium.

L'invention concerne un procédé pour la fabrication de solutions aqueuses de chlorure de sodium utilisables dans des procédés industriels.

Les solutions aqueuses de chlorure de sodium trouvent des applications importantes dans l'industrie. C'est le cas en particulier dans l'industrie de la fabrication du carbonate de sodium par le procédé de la soude à l'ammoniaque, ainsi que dans les procédés de fabrication électrolytique du chlore et de solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium.

Ces procédés industriels requièrent en général des solutions aqueuses de chlorure de sodium de grande pureté, notamment en métaux polyvalents tels que le calcium, le magnésium, l'aluminium, le fer, le plomb et le zinc, par exemple. Cette exigence est particulièrement stricte dans le cas des procédés d'électrolyse mettant en oeuvre des membranes sélectivement perméables aux cations, telles que des membranes en polymère perfluorés comprenant des groupes fonctionnels dérivés d'acide carboxylique (GB-A-1375126). Dans ces procédés d'électrolyse on préconise généralement des solutions de chlorure de sodium dont la teneur en cations polyvalents, notamment en cations calcium, n'excède pas 0,1 ppm (GB-A-2005723).

Les solutions aqueuses destinées aux cellules d'électrolyse sont généralement obtenues par dissolution de sel gemme dans de l'eau (Chlorine, Its manufacture, Properties and Uses - J. S. Sconce - Reinhold Publishing Corporation, New York - 1962 - pages 119 et 123). Les saumures brutes obtenues par dissolution de sel gemme dans de l'eau ont toutefois, en général, une teneur trop élevée en cations polyvalents pour permettre leur utilisation dans les procédés d'électrolyse. A cet effet, on a proposé de les traiter sur des résines chélatantes du type Na, dans le but d'en

extraire les cations polyvalents. (The American Institute of Chemical Engineers, N° 219, Vol. 78, 1982, pages 46-53 : J.J. Wolff and R.E. Anderson, Ion-exchange purification of feed brine for chlor-alkali electrolysis cells; the role of Duolite ES-467).

5        On connaît par ailleurs un procédé pour épurer une fumée contenant du chlorure d'hydrogène, selon lequel on traite cette fumée avec du bicarbonate de sodium de manière à décomposer le chlorure d'hydrogène et former du chlorure de sodium (US-A-4767605; SOLVAY & Cie, brochure Tr. 895/5c-B-1-1290). Selon  
10       ce procédé connu, on introduit du bicarbonate de sodium à l'état d'une poudre dans la fumée à épurer et on sépare de celle-ci un résidu solide contenant du chlorure de sodium. Lorsque la fumée traitée contient des métaux lourds, comme c'est généralement le cas des fumées produites par l'incinération des ordures ménagères  
15       ou municipales, le résidu solide de chlorure de sodium est contaminé par ces métaux lourds, qui sont ainsi la cause de difficultés pour l'entreposage ou le rejet de ce résidu.

      L'invention vise à fournir un procédé qui permette de valoriser le résidu solide de chlorure de sodium du procédé connu  
20       décrit ci-dessus, pour fabriquer une solution aqueuse de chlorure de sodium utilisable dans des procédés industriels.

      En conséquence, l'invention concerne un procédé de fabrication d'une solution aqueuse industrielle de chlorure de sodium, selon lequel on prépare un milieu aqueux comprenant une solution  
25       aqueuse de chlorure de sodium et des métaux polyvalents et on traite ledit milieu aqueux pour en éliminer les métaux polyvalents; selon l'invention, pour préparer le milieu aqueux, on introduit dans de l'eau un produit solide recueilli du traitement par voie sèche, avec du bicarbonate de sodium, d'une  
30       fumée contenant du chlorure d'hydrogène et des métaux polyvalents.

      Dans le procédé selon l'invention, on entend désigner par solution aqueuse industrielle de chlorure de sodium, une solution aqueuse de chlorure de sodium qui est destinée à intervenir dans  
35       l'activité technique d'une industrie.

      Le milieu aqueux utilisé comprend une solution aqueuse de

- chlorure de sodium et des métaux polyvalents. La solution aqueuse comprend habituellement aussi du sulfate de sodium résultant de la réaction du bicarbonate de sodium avec de l'oxyde de soufre présent dans la fumée et du carbonate de sodium correspondant à l'excès de bicarbonate de sodium mis en oeuvre au traitement de la fumée. Les métaux polyvalents du milieu aqueux sont des métaux de valence supérieure à 1 et comprennent les métaux lourds. Ces métaux peuvent être présents à l'état de composés dissous et/ou insolubles dans la solution aqueuse de chlorure de sodium.
- Conformément à l'invention, ce milieu aqueux est obtenu en introduisant dans de l'eau un produit solide recueilli lors du traitement par voie sèche, avec du bicarbonate de sodium, d'une fumée contenant du chlorure d'hydrogène et des métaux polyvalents.
- On entend par "traitement d'une fumée par voie sèche avec du bicarbonate de sodium", un traitement dans lequel du bicarbonate de sodium est introduit à l'état solide dans la fumée, en l'absence d'un liquide, en particulier d'eau. En général, le bicarbonate de sodium est mis en oeuvre à l'état d'une poudre que l'on injecte dans un courant de fumée circulant à l'intérieur d'une chambre de réaction. Dans celle-ci, le bicarbonate de sodium décompose le chlorure d'hydrogène présent dans la fumée, en formant du chlorure de sodium. On a intérêt à utiliser une poudre de bicarbonate de sodium de granulométrie régulière et la plus fine possible, de manière à accélérer la décomposition du chlorure d'hydrogène. En règle générale, on recommande d'utiliser une poudre de bicarbonate de sodium dont le diamètre moyen des particules est inférieur à 50  $\mu\text{m}$ . La granulométrie préférée correspond à un diamètre moyen des particules n'excédant pas 25  $\mu\text{m}$ , par exemple compris entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ .
- Le produit solide recueilli au cours du traitement de la fumée avec le bicarbonate de sodium contient du chlorure de sodium (résultant de la réaction du chlorure d'hydrogène avec le bicarbonate de sodium) et des métaux polyvalents, à l'état métallique ou combiné. Dans le cas d'une fumée contenant des oxydes de soufre, le produit solide contient aussi du sulfate de

sodium (provenant de la réaction des oxydes de soufre avec le bicarbonate de sodium). Il contient généralement aussi du carbonate de sodium correspondant à l'excès de bicarbonate de sodium mis en oeuvre pour réagir avec le chlorure d'hydrogène et, le cas échéant, les oxydes de soufre.

Le milieu aqueux précité est obtenu en introduisant le produit solide susdit dans de l'eau. La quantité d'eau mise en oeuvre doit être au moins suffisante pour dissoudre la totalité du chlorure de sodium et des autres matières solubles du produit solide. Nonobstant cette condition, la quantité d'eau n'est pas critique. On n'a toutefois pas intérêt à utiliser une quantité d'eau excédentaire. En variante, au lieu d'eau, on peut aussi utiliser une solution diluée de chlorure de sodium.

L'origine de la fumée n'est pas critique, celle-ci contenant nécessairement du chlorure d'hydrogène et des métaux polyvalents, à l'état métallique ou combiné. L'invention s'applique spécialement aux fumées produites par l'incinération d'ordures ménagères ou municipales, qui renferment habituellement des composés chlorés, des chlorures métalliques et des métaux polyvalents (VGB Kraftwerkstechnik, 69, Heft 2, 1989, pages 212-220). Selon l'origine des ordures, les métaux polyvalents emportés par les fumées comprennent le cadmium, le mercure, l'antimoine, le plomb, le cobalt, le chrome, le cuivre, le manganèse, le vanadium, l'étain, le fer, le nickel, le calcium, le magnésium, l'aluminium et le zinc, cette liste n'étant pas exhaustive.

Dans le procédé selon l'invention, l'élimination des métaux polyvalents du milieu aqueux peut être obtenue par tous moyens appropriés.

Dans une forme d'exécution préférée du procédé, on met en oeuvre un milieu aqueux alcalin de manière à obtenir les métaux polyvalents à l'état d'un précipité d'hydroxydes métalliques, on sépare ce précipité du milieu aqueux et on traite le liquide aqueux résultant sur une résine chélatante. Dans cette forme d'exécution du procédé selon l'invention, le liquide aqueux présente un pH alcalin et peut être traité tel quel sur la résine chélatante. Il est avantageux de régler son pH entre 8 et 14.

L'alcalinité du milieu aqueux peut être réalisée par le carbonate de sodium dissous qu'il contient et qui correspond à l'excès de bicarbonate de sodium mis en oeuvre au traitement de la fumée. Au besoin, on peut procéder à une addition complémentaire d'une base  
5 inorganique, telle que du carbonate de sodium ou de l'hydroxyde de sodium par exemple.

Les résines chélatantes utilisées dans cette forme de réalisation du procédé selon l'invention sont bien connues en technique. Elles comprennent un squelette polymérique sur lequel  
10 sont greffés des groupes fonctionnels complexants comprenant des cations interchangeableables. Des exemples de polymères utilisables pour le squelette polymérique comprennent les polyoléfinés (par exemple le polyéthylène), les polymères dérivés du styrène (par exemple des copolymères dérivés du styrène et du divinylbenzène)  
15 et les résines acryliques. La résine se présente généralement à l'état de granules, au contact desquels on fait circuler le liquide aqueux.

Dans la forme de réalisation de l'invention qui vient d'être décrite, on peut indifféremment mettre en oeuvre une résine  
20 chélatante du type H ou du type Na. Les résines du type Na (qui sont des résines dans lesquelles les cations interchangeableables sont des cations sodium) sont toutefois préférées, car elles assurent, toutes autres choses restant égales, une extraction optimum des ions des métaux polyvalents, notamment du calcium,  
25 selon le processus décrit dans le document "The American Institute of Chemical Engineers, N° 219, Vol. 78, 1982, pages 46-53 : J.J. Wolff and R.E. Anderson, Ion-exchange purification of feed brine for chlor-alkali electrolysis cells; the role of Duolite ES-467". A l'issue du procédé, la résine doit être  
30 régénérée, ce qui peut être réalisé de manière connue en soi en la traitant avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique; dans le cas d'une résine de type Na, le traitement avec la solution d'acide chlorhydrique est suivi d'un traitement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

35 Des résines chélatantes préférées dans le cadre de l'invention, sont celles dans lesquelles les groupes fonctionnels

comprennent un ligand de l'azote. Ceux-ci peuvent par exemple comprendre des composés dérivés des amines ou des imines. Des résines chélatantes spécialement recommandées sont celles comprenant des groupes fonctionnels dérivés d'acides organiques, 5 celles comprenant des groupes fonctionnels dérivés d'acide imino-diacétique ou d'acide aminophosphonique étant préférées. De tels résines sont notamment décrites dans le brevet US-A-4002564 (DIAMOND SHAMROCK CORP.) et dans la demande de brevet EP-A-0087934 (DUOLITE INTERNATIONAL S.A.). Des exemples de 10 résines utilisables dans le procédé selon l'invention sont celles commercialisées sous les marques DUOLITE (ROHM & HAAS COMPANY) et LEWATIT (BAYER AG). Dans le cas particulier où le liquide aqueux contient du mercure il est avantageux de faire précéder le traitement sur la résine contenant des ligands azote, d'un 15 traitement sur une résine chélatante contenant des ligands soufre, dans le but d'y fixer le mercure.

Dans une variante particulière de la forme d'exécution préférée décrite ci-dessus, on acidifie le milieu aqueux alcalin et on le filtre. Dans cette variante de l'invention, l'acidifi- 20 cation peut être opérée par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique au milieu aqueux. Elle a pour fonction de décomposer le carbonate de sodium et de dissoudre les métaux polyvalents. La filtration sert à éliminer les matières insolubles, notamment les cendres volantes de la fumée.

Lorsque le milieu aqueux contient des anions  $SO_4^{2-}$ , il peut 25 être souhaitable, pour certaines applications, d'éviter que ces anions passent dans la solution aqueuse industrielle de chlorure de sodium. A cet effet, selon une autre variante de la forme d'exécution préférée susdite de l'invention, les anions  $SO_4^{2-}$  30 sont précipités à l'état de sulfate de calcium au moyen d'hydroxyde ou de chlorure de calcium. Dans cette variante d'exécution de l'invention, on peut opérer selon plusieurs voies distinctes.

Selon une première voie, l'hydroxyde ou le chlorure de 35 calcium est additionné au liquide aqueux recueilli après séparation du précipité d'hydroxydes métalliques. Le sulfate de



calcium précipite alors à l'état de gypse peu contaminé qui, de ce fait, peut être facilement valorisé industriellement ou rejeté tel quel en décharge. Le cas échéant, il ne nécessite pas de décharge spécialisée, ce qui constitue un avantage économique.

5 Dans le cas où le milieu aqueux contient des ions carbonate, il est nécessaire de mettre en oeuvre une quantité suffisante d'hydroxyde ou de chlorure de calcium pour réagir avec les ions sulfate et avec les ions carbonate du liquide aqueux, du carbonate de calcium précipitant alors avant la formation du  
10 sulfate de calcium.

Selon une deuxième voie opératoire, on acidifie le milieu alcalin, par exemple par addition d'acide chlorhydrique, et on lui ajoute une quantité suffisante de chlorure de calcium pour former du sulfate de calcium avec les ions sulfate. L'acidifi-  
15 cation a pour objectif de décomposer les ions carbonate et de solubiliser les métaux polyvalents. Elle est de préférence réglée pour conférer au milieu aqueux une valeur de pH inférieure à 6, par exemple comprise entre 3 et 5. Après séparation du précipité de sulfate de calcium (généralement à l'état de gypse), on alcalinise le milieu aqueux (de préférence par addition d'hydroxyde  
20 de sodium) et on le traite ensuite comme exposé plus haut pour en extraire les métaux polyvalents.

Selon une troisième voie, on commence par acidifier le milieu alcalin, par exemple par addition d'acide chlorhydrique,  
25 puis on l'alcalinise en lui ajoutant de l'hydroxyde de calcium et, éventuellement, de l'hydroxyde de sodium. L'acidification est opérée dans les mêmes conditions que dans la deuxième voie précitée de manière à décomposer les ions carbonate et solubiliser les métaux polyvalents. La quantité d'hydroxyde de calcium  
30 mise en oeuvre par la suite doit être au moins suffisante pour réagir avec la totalité des anions sulfate du milieu aqueux; par ailleurs, la quantité globale d'hydroxyde de calcium et d'hydroxyde de sodium doit être suffisante pour réaliser un pH alcalin (de préférence au moins égal à 8) dans le milieu aqueux. Dans  
35 cette troisième voie opératoire du procédé, le sulfate de calcium (généralement à l'état de gypse) et les hydroxydes métalliques

précipitent simultanément, ce qui constitue un avantage. On a en effet observé que cette coprécipitation facilite et accélère la sédimentation du précipité et améliore la séparation subséquente du précipité et la récupération du liquide aqueux.

5 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des solutions aqueuses industrielles de chlorure de sodium de très grande pureté, dont la teneur en ions de métaux polyvalents est inférieure à 1 ppm. Il permet notamment d'obtenir des solutions aqueuses saturées de chlorure de sodium qui présentent une teneur  
10 pondérale en calcium inférieure à 0,1 ppm et n'excédant généralement pas 0,05 ppm.

Les solutions aqueuses de chlorure de sodium obtenues au moyen du procédé selon l'invention trouvent dès lors diverses applications dans l'industrie. Elles peuvent notamment servir de  
15 matière première pour la fabrication de carbonate de sodium par le procédé de la soude à l'ammoniaque (Manufacture of Soda - Te-Pang Hou - Hafner Publishing Company - 1969), pour la fabrication électrolytique de chlore et de solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium, pour la fabrication électrolytique de  
20 solutions aqueuses de chlorate de sodium, ainsi que pour la fabrication de sel solide.

L'invention concerne dès lors aussi l'utilisation de la solution aqueuse de chlorure de sodium obtenue au moyen du procédé selon l'invention, pour la fabrication d'une solution  
25 aqueuse d'hydroxyde de sodium par électrolyse ou électrodialyse. Des procédés de fabrication électrolytique de solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium sont bien connus en technique et comprennent notamment le procédé en cellules à cathode de mercure et le procédé en cellules à membranes sélectivement perméables  
30 aux cations (Chlorine, Its manufacture, Properties and Uses - J. S. Sconce - Reinhold Publishing Corporation, New York - 1962 - pages 127 à 199; brevet européen EP-B-0253430 et demandes de brevet belge 09000497 et 09000924, tous trois au nom de SOLVAY & CIE). Des procédés de fabrication de solutions aqueuses  
35 d'hydroxyde de sodium par électrodialyse sont également bien connus en technique (Brevet US-A-2829095 - NOGUCHI KENKYU-JO).

Selon l'invention, on utilise comme matière première dans l'électrolyse ou l'électrodialyse, une solution aqueuse industrielle de chlorure de sodium, obtenue au moyen du procédé conforme à l'invention, décrit plus haut.

5 Un autre objet de l'invention est l'utilisation de la solution aqueuse de chlorure de sodium obtenue au moyen du procédé selon l'invention, pour la fabrication de cristaux de chlorure de sodium. La fabrication de cristaux de chlorure de sodium de grande pureté par évaporation de solutions aqueuses de  
10 chlorure de sodium est bien connue en technique (Sodium Chloride - Dale W. Kaufmann - Reinhold Publishing Corporation, New York - 1960 - pages 205 à 274; demande de brevet européen EP-A-0352847 - SOLVAY & CIE). Selon l'invention, on utilise, pour la solution aqueuse de chlorure de sodium soumise à l'évaporation, une  
15 solution aqueuse industrielle obtenue au moyen du procédé conforme à l'invention, décrit plus haut.

Un objet supplémentaire de l'invention est l'utilisation de la solution aqueuse industrielle de chlorure de sodium pour la fabrication de carbonate de sodium par la technique de la soude à  
20 l'ammoniaque ou par la technique aux amines insolubles. La technique de la soude à l'ammoniaque (également appelée "Procédé Solvay") est bien connue et comprend la dissolution de gaz ammoniac dans une solution aqueuse de chlorure de sodium de manière à produire une saumure ammoniacale, le traitement de  
25 cette saumure ammoniacale avec un gaz contenant de l'anhydride carbonique de manière à cristalliser du bicarbonate de sodium et la conversion de ce dernier en carbonate de sodium (Te-Pang Hou, Manufacture of Soda with special reference to the Ammonia Process, 1969, Hafner Publishing Company). Dans la technique aux  
30 amines, on mélange une solution aqueuse de chlorure de sodium et une solution organique d'une amine insoluble dans l'eau, et on traite le mélange résultant avec un gaz contenant de l'anhydride carbonique pour cristalliser du bicarbonate de sodium que l'on recueille et que l'on convertit ensuite en carbonate de sodium  
35 [Brevets GB-A-1084436 (KAISER ALUMINUM & CHEMICAL CORPORATION) et FR-A-2545079 (SOLVAY & Cie)]. Selon l'invention, la solution

aqueuse de chlorure de sodium utilisée dans ces deux techniques est une solution aqueuse industrielle obtenue au moyen du procédé conforme à l'invention, décrit plus haut.

5 L'invention réalise de manière originale et économique, une valorisation de résidus provenant de l'épuration de fumée. Elle est tout spécialement adaptée au traitement des fumées provenant des installations d'incinération des ordures ménagères ou municipales.

10 Des particularités et détails de l'invention vont apparaître au cours de la description qui va suivre de quelques formes de réalisation, en référence aux dessins annexés.

La figure 1 représente le schéma d'une installation mettant en oeuvre une forme de réalisation particulière de l'invention.

15 Les figures 2, 3 et 4 sont trois schémas analogues à celui de la figure 1, d'installations mettant respectivement en oeuvre trois autres formes de réalisation de l'invention.

Dans ces figures, des mêmes notations de référence désignent des éléments identiques.

20 Les installations représentées aux figures sont conçues pour épurer une fumée provenant de l'incinération d'ordures ménagères ou municipales et pour valoriser les effluents recueillis de l'épuration de cette fumée. Cette fumée contient du chlorure d'hydrogène, du dioxyde de soufre et des métaux polyvalents (par exemple : cadmium, mercure, antimoine, plomb, cobalt, chrome, 25 cuivre, manganèse, vanadium, étain, nickel, calcium, magnésium, aluminium, zinc, cette liste n'étant pas exhaustive). Elle contient en outre des cendres volantes. Cette fumée est désignée par la notation de référence 2 sur le dessin annexé.

30 Les installations comprennent un réacteur tubulaire 3 alimenté, à sa partie inférieure, par la fumée 2 émise par un four d'incinération d'ordures ménagères 1. Du bicarbonate de sodium 4 à l'état d'une poudre anhydre, est injecté dans la fumée 2 dans le réacteur 3. Dans le réacteur 3, le bicarbonate de sodium réagit avec le chlorure d'hydrogène de la fumée, en 35 formant du chlorure de sodium. Il réagit par ailleurs avec le dioxyde de soufre en formant du sulfate de sodium. La fumée 5

extraite à la partie supérieure du réacteur 3 traverse un dispositif de dépoussiérage 6, puis est évacuée à la cheminée 7. Du fait que la fumée 5 est sèche, le dispositif de dépoussiérage 6 peut avantageusement consister en un séparateur mécanique à  
5 tissus filtrants (filtre à manches) dont l'efficacité est optimum. D'autres types de séparateurs sont également utilisables, tels que des filtres électrostatiques par exemple.

Dans le dispositif de dépoussiérage 6, la fumée 5 est débarrassée des particules solides 8 qu'elle contient. Celles-ci  
10 comprennent du chlorure de sodium, du sulfate de sodium, du carbonate de sodium, des métaux polyvalents et des cendres volantes.

Dans l'installation représentée à la figure 1, on introduit ce produit solide 8 dans une chambre de dissolution 9 où on le  
15 disperse dans une quantité suffisante d'eau 10 pour dissoudre la totalité des matières hydrosolubles qu'il contient. Le milieu aqueux ainsi obtenu est généralement alcalin. On amène son pH à une valeur comprise entre 8 et 14 par addition d'une solution aqueuse 11 d'hydroxyde de sodium ou d'acide chlorhydrique, selon  
20 que son pH initial est inférieur ou supérieur à la valeur recherchée. Le milieu aqueux alcalin 12 soutiré de la chambre 9 contient les métaux polyvalents à l'état d'hydroxydes métalliques insolubles. Il est traité sur un filtre 13 pour séparer les matières insolubles 14 (cendres volantes et hydroxydes des métaux  
25 polyvalents). Le liquide aqueux 15 recueilli du filtre 13 est une solution aqueuse de chlorure de sodium, de sulfate de sodium et de carbonate de sodium. Il est contaminé par des métaux polyvalents dissous en une quantité généralement trop élevée pour permettre son utilisation dans un procédé industriel. Selon  
30 l'invention, on le fait circuler dans une colonne 16 au contact d'une résine chélatante comprenant des groupes fonctionnels du type Na, dérivés d'acide aminophosphonique. Dans la colonne 16 s'opère dès lors un échange ionique entre les cations sodium de la résine et les cations polyvalents du liquide aqueux 15. On  
35 recueille de la colonne 16 une solution aqueuse industrielle de chlorure de sodium 17, de pureté suffisante pour qu'elle puisse

être utilisée telle quelle dans un procédé industriel. La solution 17 contenant du sulfate et du carbonate de sodium dissous, elle trouve une utilisation dans une installation industrielle 18 servant à la fabrication de carbonate de sodium par la technique de la soude à l'ammoniaque.

5 Dans l'installation représentée à la figure 2, le liquide aqueux alcalin 15 (solution aqueuse de chlorure de sodium, de sulfate de sodium et de carbonate de sodium, contaminée par des métaux polyvalents dissous) est obtenu de la manière exposée  
10 ci-dessus en référence à la figure 1. Il est envoyé dans une chambre de réaction 24, où on lui additionne une solution aqueuse de chlorure de calcium 25 en une quantité suffisante pour réagir avec la totalité du carbonate et du sulfate de sodium et précipiter du carbonate de calcium et du sulfate de calcium  
15 (gypse). La suspension aqueuse 26 recueillie de la chambre de réaction 24 est traitée sur un filtre 27 pour en séparer le précipité 28 de carbonate et de sulfate de calcium que l'on écarte. La solution aqueuse de chlorure de sodium 29 recueillie du filtre 27 est envoyée dans la colonne 16 pour y être traitée  
20 sur la résine chélatante comme exposé plus haut en référence à la figure 1.

Dans l'installation représentée à la figure 3, on introduit dans la chambre de réaction 9 une quantité suffisante d'acide chlorhydrique 11 pour acidifier le milieu aqueux qui s'y trouve,  
25 décomposer les ions carbonate et dissoudre les métaux polyvalents. On y introduit en outre une solution aqueuse de chlorure de calcium 30 en quantité suffisante pour réagir avec le sulfate de sodium et précipiter du gypse.

Le milieu aqueux acide 12 recueilli de la chambre de  
30 réaction 9 est envoyé sur le filtre 13, où on sépare les matières insolubles 14 (sulfate de calcium et cendres volantes). On recueille du filtre 13 une solution aqueuse 31 de chlorure de sodium, exempte de sulfate et de carbonate de sodium et contenant les métaux polyvalents à l'état dissous. La solution 31 est  
35 envoyée dans la chambre de réaction 24, où on l'alcalinise à pH compris entre 8 et 14 par addition d'une solution aqueuse

d'hydroxyde de sodium 32. L'alcalinisation a pour résultat de précipiter les métaux polyvalents à l'état d'hydroxydes métalliques. On recueille dès lors de la chambre 24 une suspension aqueuse 33 que l'on traite successivement dans une  
5 chambre de décantation 34 et sur un filtre 35, où l'on en sépare un précipité 36 d'hydroxydes de métaux polyvalents que l'on écarte. Le liquide aqueux 15 recueilli du filtre 35 est une solution aqueuse de chlorure de sodium, contaminée par des métaux polyvalents dissous. Il est envoyé dans la colonne 16 pour y être  
10 traité comme exposé plus haut en référence à la figure 1. La solution 17 recueillie de la colonne 16 est une solution aqueuse de chlorure de sodium de grande pureté, sensiblement exempte de métaux polyvalents et d'ions sulfate et carbonate. Elle est répartie en deux fractions 37 et 38.

15 La fraction 37 est envoyée, conformément à l'invention, dans une cellule d'électrolyse 39 équipée de membranes sélectivement perméables aux cations. Dans la cellule d'électrolyse 39, la solution 37 subit de manière connue en soi une électrolyse conduisant à la production de chlore 40 et d'une solution aqueuse  
20 d'hydroxyde de sodium 41.

La fraction 38 est envoyée dans un évaporateur 42 duquel on recueille du chlorure de sodium cristallisé 43 et de la vapeur d'eau 44. Le chlorure de sodium solide 43 trouve diverses applications industrielles.

25 Dans l'installation représentée à la figure 4, on introduit dans la chambre de dissolution 9 une quantité suffisante d'acide chlorhydrique 11 pour acidifier le milieu aqueux qui s'y trouve, décomposer les ions carbonate et dissoudre les métaux polyvalents.

30 Le milieu aqueux acide 12 recueilli de la chambre de réaction 9 est une solution aqueuse de chlorure de sodium et de sulfate de sodium, contenant en outre des métaux polyvalents dissous. On l'envoie sur le filtre 13, où on sépare les matières insolubles 14 (essentiellement des cendres volantes). On  
35 recueille du filtre 13 une solution aqueuse 45 de chlorure de sodium et de sulfate de sodium, contenant les métaux polyvalents

à l'état dissous. La solution 45 est envoyée dans la chambre de réaction 24. Dans la chambre 24, on va alcaliniser la solution 45 à pH compris entre 8 et 14 et on va en outre précipiter les cations sulfate qu'elle contient, à l'état de gypse. A cet effet, on introduit dans la chambre 24 un lait de chaux 46 en une quantité suffisante pour décomposer la totalité du sulfate de sodium de la solution 45 et, en cas de besoin, on réalise aussi un appoint 32 d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium pour amener le pH à la valeur souhaitée, entre 8 et 14. Les métaux polyvalents coprécipitent ainsi à l'état d'hydroxydes métalliques avec le sulfate de calcium. On recueille dès lors de la chambre 24 une suspension aqueuse 33 que l'on traite successivement dans la chambre de décantation 34 et sur le filtre 35, où l'on en sépare un coprécipité 36 d'hydroxydes de métaux polyvalents et de gypse que l'on écarte. On recueille du filtre 35 un liquide aqueux 15 que l'on traite comme exposé ci-dessus en référence à la figure 3.

Dans une variante d'exécution particulière des formes de réalisation des figures 1 à 4, la fumée 2 est traitée sur un filtre approprié, non représenté, pour en séparer les cendres volantes, puis est introduite dans le réacteur 3.

Dans les formes de réalisation décrites ci-dessus en références aux figures 1 à 4, la résine chélatante de la colonne 16 doit être régénérée périodiquement. A cet effet, on isole la colonne 16 des conduits 15 (ou 29) et 17 au moyen de vannes d'isolation 19 et 20, on opère ensuite en deux étapes successives, comme décrit dans le document "The American Institute of Chemical Engineers, N° 219, Vol. 78, 1982, pages 46-53 : J.J. Wolff and R.E. Anderson, Ion-exchange purification of feed brine for chlor-alkali electrolysis cells; the role of Duolite ES-467". Dans une première étape, on introduit dans la colonne 16, via le conduit 21, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, pour substituer des protons sur les sites actifs de la résine chélatante et on recueille via le conduit 22, une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique contenant les métaux polyvalents. Dans la seconde étape, on introduit par le conduit 21



une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, pour substituer des cations sodium au protons des sites actifs de la résine et on recueille une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium par le conduit 22. La solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique  
5 et la solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium peuvent être recyclées dans le procédé. Par exemple, dans le cas de la forme de réalisation de la figure 4, la solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium peut être recyclée dans la chambre de réaction 9 et la solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium  
10 peut être recyclée dans la chambre de réaction 24.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'une solution aqueuse industrielle de chlorure de sodium, selon lequel on prépare un milieu aqueux (12) comprenant une solution aqueuse de chlorure de sodium et des métaux polyvalents et on traite ledit milieu aqueux (12) pour en éliminer les métaux polyvalents, caractérisé en ce que, pour préparer le milieu aqueux (12), on introduit dans de l'eau (10) un produit solide (8) recueilli du traitement par voie sèche, avec du bicarbonate de sodium (4), d'une fumée (2) contenant du chlorure d'hydrogène et des métaux polyvalents.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre des fumées (2) provenant de l'incinération d'ordures ménagères ou municipales.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un milieu aqueux (12) qui est alcalin de manière à obtenir les métaux polyvalents à l'état d'un précipité d'hydroxydes métalliques, on sépare ce précipité (14, 36) du milieu aqueux et on traite le liquide aqueux résultant (15, 29) sur une résine chélatante (16).

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on règle le pH du milieu aqueux entre 8 et 14.

5 - Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une résine chélatante (16) comprenant des groupes fonctionnels dérivés d'acide iminodiacétique et/ou aminophosphonique.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une résine chélatante (16) du type Na.

7 - Procédé l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce qu'on acidifie le milieu aqueux (12), on le filtre (13), puis on l'alcalinise (24, 25).

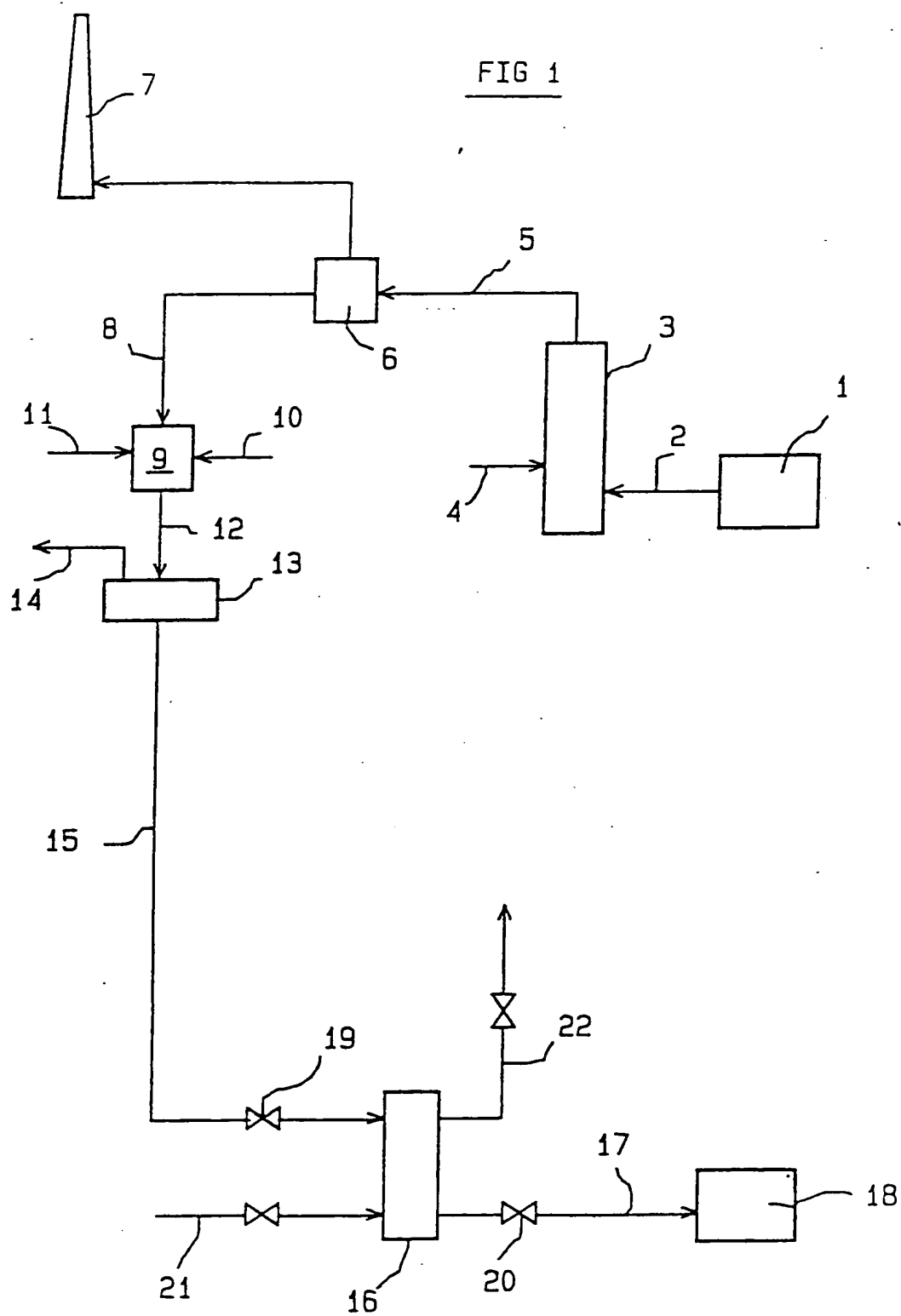
8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que, dans le cas où le milieu aqueux (12) contient des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , on lui additionne du chlorure de calcium (30) en même temps qu'on l'acidifie, de manière à précipiter du sulfate de calcium.

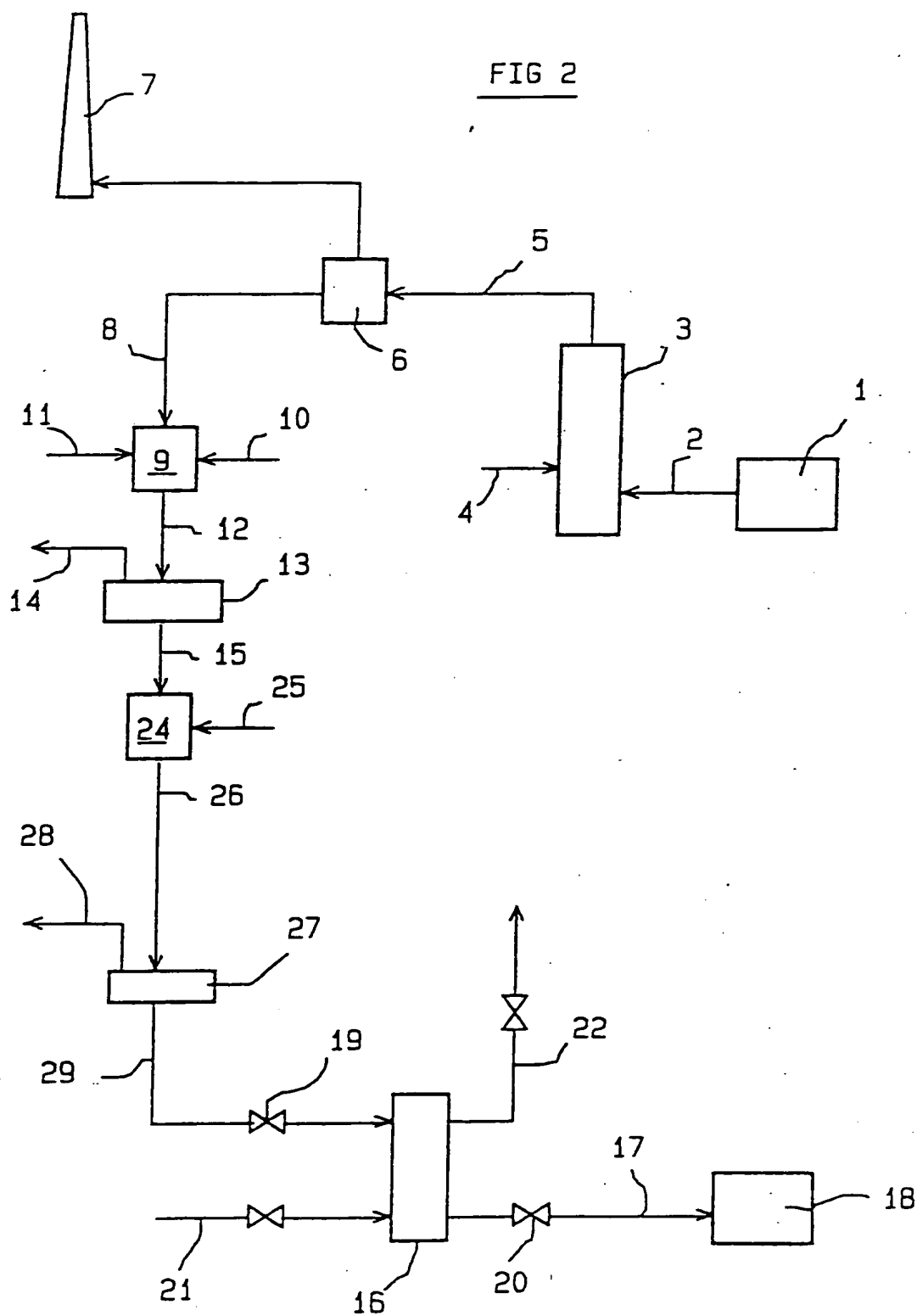
5 9 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que, pour alcaliniser le milieu aqueux (12) dans le cas où celui-ci contient des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , on lui additionne de l'(hydr)oxyde de calcium (32) en une quantité au moins suffisante pour réagir avec la totalité des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

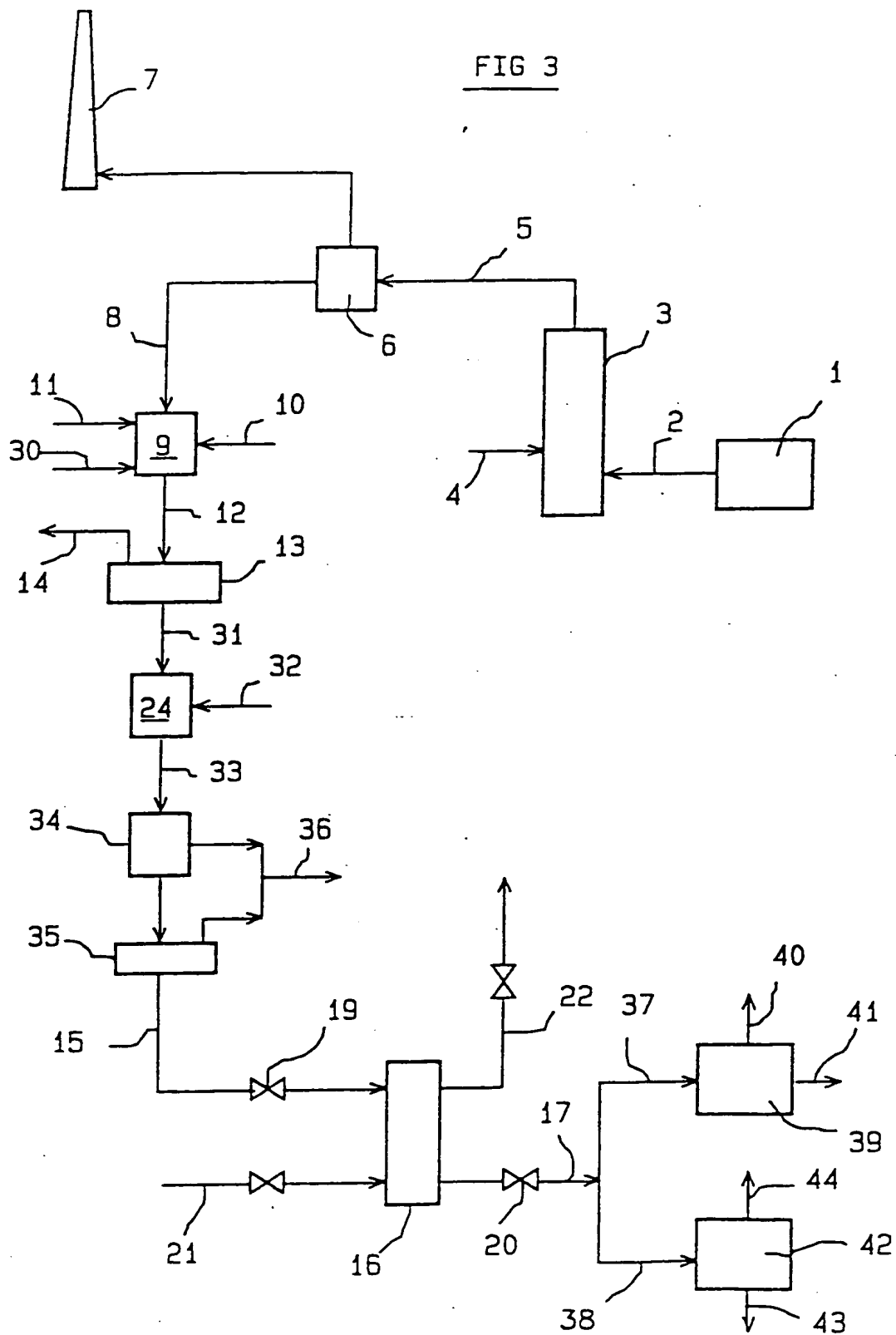
10 10 - Utilisation de la solution aqueuse de chlorure de sodium obtenue au moyen du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour la fabrication d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, par électro(dia)lyse de ladite solution aqueuse de chlorure de sodium.

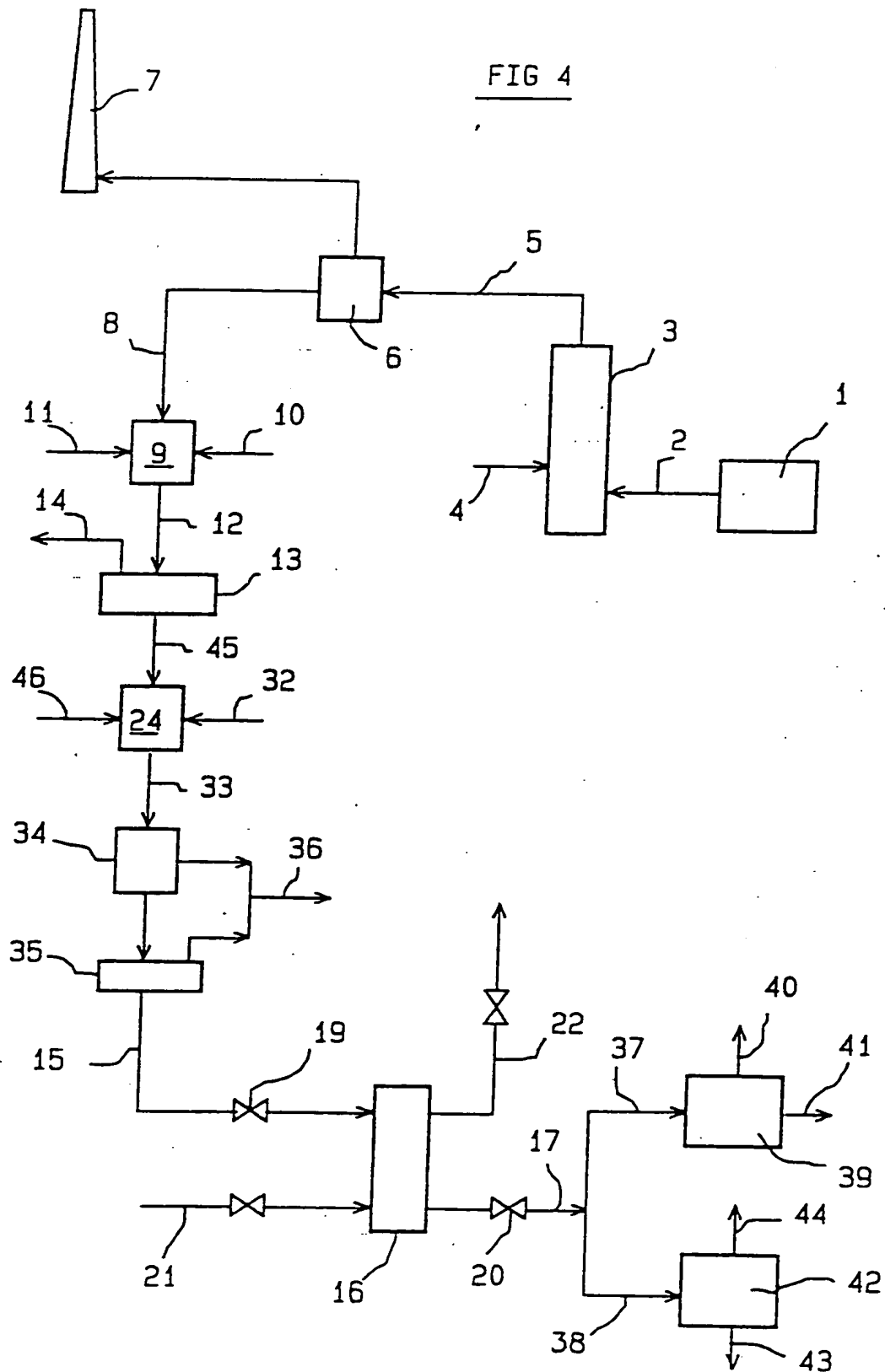
15 11 - Utilisation de la solution aqueuse de chlorure de sodium obtenue au moyen du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour la fabrication de cristaux de chlorure de sodium, par évaporation de ladite solution aqueuse de chlorure de sodium.

20 12 - Utilisation de la solution aqueuse de chlorure de sodium obtenue au moyen du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour la fabrication de carbonate de sodium par la technique de la soude à l'ammoniaque.









## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/00944

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.5 C01D3/14; C01D3/16; B01D53/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.5 C01D; B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>Vol. 004, No. 159 (C-030) 6 November 1980<br>& JP,A,55 104 632 (CHLORINE ENG CORP LTD.)<br>11 August 1980<br>see abstract  | 1-4,8,10              |
| Y         | & DATABASE WPI<br>Week 8039,<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 80-68494C/39<br>& JP,A,55 104 632 (CHLORINE ENG CORP LTD.)<br>see abstract | 1-4,8,10              |
| Y         | EP,A,0 190 416 (WAAGNER-BIRO AKTIENGESELLSCHAFT)<br>13 August 1986<br>cited in the application<br>see page 1, line 4 - line 17<br>see claim 1           | 1-4,8,10              |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 1992 (19.11.92)

Date of mailing of the international search report

25 November 1992 (25.11.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/00944

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | EP,A,0 087 934 (DUOLITE INTERNATIONAL S.A.)<br>7 September 1983<br>cited in the application<br>see page 2, line 17 - page 5, line 25<br>see page 10, line 4 - page 12, line 23<br>see example 11<br>see claims 1,3,19,21,25 | 2,4-6,10              |
| A         | IAN F. WHITE, T.F. O'BRIEN "Modern Chlor-alkali<br>Technology<br>April 1991<br>see page 271 - page 275<br>see page 278, paragraph 2 - paragraph 5<br>see figure 1; table 1  | 1,4-6,10              |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9200944  
SA 63895

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 19/11/92

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-0190416                              | 13-08-86            | AT-A- 382793               | 10-04-87            |
|   |                     | AT-A- 383504               | 10-07-87            |
|   |                     | US-A- 4859438              | 22-08-89            |
|   |                     | US-A- 4767605              | 30-08-88            |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| EP-A-0087934                              | 07-09-83            | FR-A- 2522002              | 26-08-83            |
|   |                     | FR-A- 2521874              | 26-08-83            |
|   |                     | AU-B- 621300               | 12-03-92            |
|   |                     | AU-A- 1810588              | 29-09-88            |
|   |                     | CA-A- 1221499              | 05-05-87            |
|   |                     | WO-A- 8302947              | 01-09-83            |
| JP-T- 59500274                            | 23-02-84            |                            |                     |
| -----                                     |                     |                            |                     |

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP 92/00944

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 C01D3/14; C01D3/16; B01D53/34

## II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée<sup>8</sup>

Système de classification

Symboles de classification

CIB 5

C01D ; B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>10</sup>

| catégorie <sup>9</sup> | Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, <sup>12</sup> des passages pertinents <sup>13</sup>  | No. des revendications visées <sup>14</sup> |
|------------------------|--|---|
| Y                      | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 004, no. 159 (C-030)6 Novembre 1980<br>& JP,A,55 104 632 ( CHLORINE ENG CORP LTD.<br>) 11 Août 1980<br>voir abrégé                         | 1-4, 8, 10                                  |
| Y                      | & DATABASE WPI<br>Week 8039,<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 80-68494C/39<br>& JP,A,55 104 632 (CHLORINE ENG CORP LTD.)<br>voir abrégé                       | 1-4, 8, 10                                  |
| Y                      | ---<br>EP,A,0 190 416 (WAAGNER-BIRO<br>AKTIENGESellschaft)<br>13 Août 1986<br>cité dans la demande<br>voir page 1, ligne 4 - ligne 17<br>voir revendication 1<br>---<br>-/-- | 1-4, 8, 10                                  |

<sup>9</sup> Catégories spéciales de documents cités: <sup>11</sup><sup>"A"</sup> document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<sup>"E"</sup> document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<sup>"L"</sup> document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)<sup>"O"</sup> document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<sup>"P"</sup> document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée<sup>"T"</sup> document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention<sup>"X"</sup> document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive<sup>"Y"</sup> document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.<sup>"&"</sup> document qui fait partie de la même famille de brevets

## IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 NOVEMBRE 1992

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25 11 92

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

VAN DER POEL W.

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS<sup>14</sup>(SUIITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA  
DEUXIEME FEUILLE)

| Catégorie ° | Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire<br>des passages pertinents <sup>17</sup>  | No. des revendications<br>visées <sup>18</sup> |
|-------------|--|--|
| A           | EP,A,0 087 934 (DUOLITE INTERNATIONAL<br>S.A.)<br>7 Septembre 1983<br>cité dans la demande<br>voir page 2, ligne 17 - page 5, ligne 25<br>voir page 10, ligne 4 - page 12, ligne 23<br>voir exemple 11<br>voir revendications 1,3,19,21,25<br>---- | 2,4-6,10                                       |
| A           | IAN F. WHITE, T.F.O'BRIEN 'Modern<br>Chlor-alkali Technology'<br>Avril 1991<br>voir page 271 - page 275<br>voir page 278, alinéa 2 -alinéa 5<br>voir figure 1; tableau 1<br>-----  | 1,4-6,10                                       |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

EP 9200944  
SA 63895

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 19/11/92

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP-A-0190416                                    | 13-08-86               | AT-A- 382793                            | 10-04-87               |
|   |                        | AT-A- 383504                            | 10-07-87               |
|   |                        | US-A- 4859438                           | 22-08-89               |
|   |                        | US-A- 4767605                           | 30-08-88               |
| EP-A-0087934                                    | 07-09-83               | FR-A- 2522002                           | 26-08-83               |
|   |                        | FR-A- 2521874                           | 26-08-83               |
|   |                        | AU-B- 621300                            | 12-03-92               |
|   |                        | AU-A- 1810588                           | 29-09-88               |
|   |                        | CA-A- 1221499                           | 05-05-87               |
|   |                        | WO-A- 8302947                           | 01-09-83               |
|   |                        | JP-T- 59500274                          | 23-02-84               |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**